

⑤ Int. Cl.

⑥ 日本分類

⑦ 日本国特許庁

⑧ 特許出願公告

C 09 k 1/04
C 07 d 39/16

23 A 2

昭49-43688

特 許 公 報

⑨ 公告 昭和49年(1974)11月22日

発明の数 1

(全9頁)

1

2

⑩ 新規ナフタルイミド誘導体の製造法

* ⑪ 出 願 人 日本化薬株式会社

東京都千代田区丸の内1の2の1

⑫ 特 願 昭47-63433

⑬ 代 理 人 弁理士 竹田和彦

⑭ 出 願 昭43(1968)11月14日

⑮ 特 願 昭43-82833の分割

5 発明の詳細な説明

⑯ 発 明 者 野口為彦

本発明は、合成繊維、特にポリアクリロニトリル系合成繊維の蛍光増白剤として価値ある次の一般式

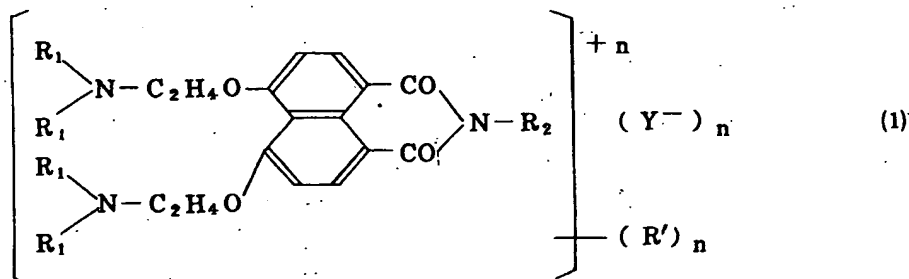
東京都世田谷区砧町213

同

松永代作

浦和市東仲町2の20

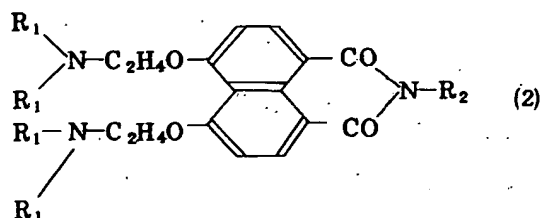
*



(式中R₁はメチル基、エチル基又は2つのR₁が互いに連絡してアミノ基窒素と共に環を形成しているモルホリノ基を表わし、R₂はアルキル基又はアルキルアミノアルキル基を表わす。R'は3級アミノ基と結合している水素原子、低級アルキル基、またはベンジル基を表わし、Y⁻はアニオンを示す。nは1, 2または3である)

で表わされるアルコキシナフタルイミド誘導体を製造する方法に関するものである。

一般式(1)の化合物は次の一般式



(式中R₁, R₂は式(1)におけると同じ意味を表わす)で表わされる化合物を一般の4級化剤で

処理するか、あるいはこのようなアミンと塩を形成し得る無機または有機の酸性化合物を付加せしめることによって得ることができる。4級化剤と

しては沃化メチル、沃化エチル、臭化メチル、臭化エチル、臭化プロピル、臭化ブチル、塩化メチル等のハロゲン化アルキル、塩化ベンジル等のハロゲン化アラルキル、クロル酢酸アミド、クロル

酢酸エチルエステル、ブロムプロピオン酸エチル

エステル等のα-ハロカルボン酸誘導体あるいはβ-ハロカルボン酸誘導体、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸等のジアルキル硫酸、トルエンスルホン

酸メチルエステル、トルエンスルホン酸エチルエステル、トルエンスルホン酸ブチルエステル、ペ

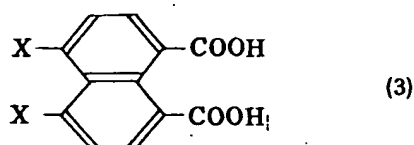
ンゼンスルホン酸メチルエステル等のアリルスルホン酸アルキルエステル等をその具体例として挙

げることができる。

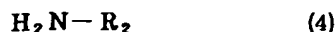
3

塩類を形成させる酸性化合物としては塩酸、臭化水素酸、沃化水素酸、硫酸、リン酸、過塩素酸、過沃素酸等の無機酸またはベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、ナフタリンスルホン酸、ギ酸、酢酸、モノクロル酢酸、ジクロル酢酸、トリクロル酢酸等の有機酸が挙げられる。

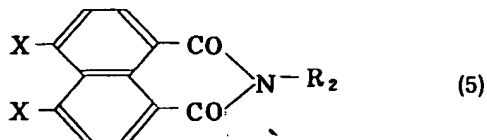
一般式(2)の化合物は次のようにして製造することができる。次の一般式



(式中Xは塩素原子又は臭素原子を表わす)で表わされる4,5-ジハロナフタル酸またはその無水物を一般式

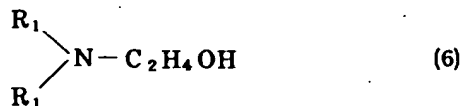


(式中R₂は式(1)におけると同じ意味を表わす)で表わされるアミンと縮合して一般式



(式中R₂, Xは一般式(1)または一般式(3)におけると同じ意味を表わす)で表わされる4,5-ジハロナフタルイミドを得る。

次に上記一般式(5)で表わされる化合物を縮合剤の存在下に次の一般式



(式中R₁は式(1)におけると同じ意味を表わす)で表わされるアルコールと反応させることにより一般式(2)の化合物が得られる。

縮合剤としては一般にアルカリ性縮合剤が使用されるが、特に好ましいのは使用されるアルコールのナトリウムアルコラート、カリウムアルコ

4

ラートのようなアルカリ金属のアルコラートあるいは水酸化カリウム、水酸化ナトリウムのようなアルカリ金属の水酸化物である。

一般式(5)の化合物の製造に使用される一般式(4)の化合物としては、メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、i-プロピルアミン、n-ブチルアミン、i-ブチルアミン、n-ヘキシルアミン、2-エチルヘキシルアミン等のアルキルアミン、γ-ジメチルアミノプロピルアミン、γ-ジエチルアミノプロピルアミン、γ-ビベリジノプロピルアミン、β-ジメチルアミノエチルアミン、β-ジエチルアミノエチルアミン、β-モルホリノエチルアミン、γ-モルホリノプロピルアミン等のジ置換アミノアルキルアミン、ジクロヘキシルアミンのようなシクロアルキルアミンをその具体例として挙げることができる。

一般式(6)のアルコールとしてはβ-ジメチルアミノエタノール、β-ジエチルアミノエタノール、β-ビベリジノエタノール、β-モルホリノエタノール等をその具体例として挙げることができる。

このようにして得られた一般式(1)の化合物は有機物質例えばポリアクリロニトリル系繊維又は樹脂、改質ポリエステル繊維、アセテート、ビロンなどに適用されるが、これらの中ではポリアクリロニトリル系繊維の増白に使用した場合特に優れた増白力を持つ。

一般式(1)に示す化合物は淡黄色ないし黄色の結晶で水には極めて易溶であり、このものにて酸性染浴からポリアクリロニトリル系繊維材料を処理した場合、染着率が極めて高く、最高到達白度ならびに増白効果の鮮明なる点において極めて優れており、かつ諸堅牢度特に蛍光増白剤に要求される重要な性質である耐光堅牢度においても著しく優れている。

一般にポリアクリロニトリル系繊維の漂白には塩素系漂白剤が用いられ、大きな漂白効果を与えることができるが、従来使用されているポリアクリロニトリル系繊維用蛍光増白剤は耐塩素性が劣るため塩素漂白と蛍光増白とを同時に行うことができないものが多かった。しかし本発明で使用される一般式(1)の化合物は耐塩素性が極めて優れており、塩素系漂白剤と併用して化学的漂白と同時に蛍光増白することが可能であり、一段と大きな

5

増白効果を与えることができる。

また、ポリアクリロニトリル-羊毛混紡布の場合には塩素系漂白剤による羊毛の黄変化現象のため塩素系漂白剤は使用できず、亜硫酸系還元剤又は過酸化水素等による化学的漂白が行なわれているが、一般式(1)の化合物はこれら助剤と併用した場合もその蛍光増白効果にはなんら支障なくポリアクリロニトリル-羊毛混紡布を増白できる。

又、ポリアクリロニトリルの紡糸溶媒であるジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキサイド等に対しても適度な溶解度を有しており、これらのポリアクリロニトリル紡糸溶液中に本化合物を添加し紡糸すれば純白に蛍光増白されたポリアクリロニトリル糸を得ることができる。

また一般式(1)の化合物はポリアクリロニトリルを含む合成樹脂の蛍光増白に使用しても顕著な増白効果が得られる。

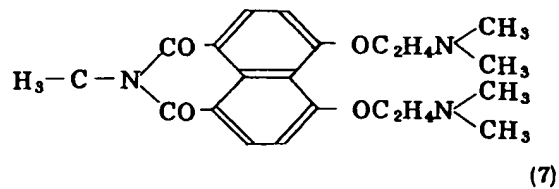
本発明に使用される一般式(1)の化合物の使用量は得ようとする白度、増白される物質に応じて広範囲にわたって変えることができるが、実際には0.1~0.0%の範囲で顕著な増白効果を示す。

次に本発明方法を実施例によつて具体的に説明する。実施例中、部とあるは重量部を表わす。 *

* 実施例 1

4.5-ジクロルナフタル酸無水物とメチルアミンより製したN-メチル-4.5-ジクロルナフタルイミド5部を、ジメチルアミノエタノール18部に金属ナトリウム0.9部を溶解した液に仕込み95℃にて2時間反応させる。

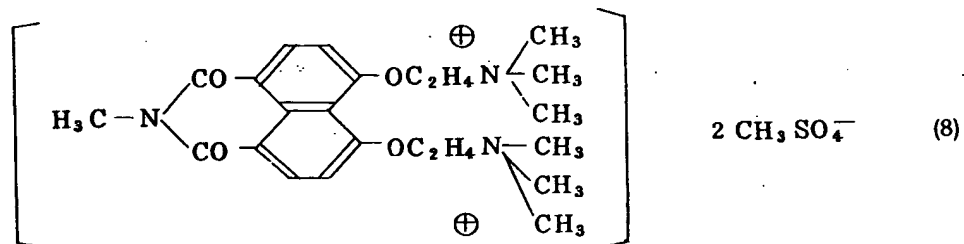
反応後水100部で希釈し析出した結晶を濾別し水洗乾燥して次の構造式



15

で表わされるN-メチル-4.5-ジ(β-ジメチルアミノ)エトキシナフタルイミド4.8部を得る。このものは融点204~205℃を示す。

ついでメタノール30部中に(7)式の化合物1.9部、ジメチル硫酸1.5部を仕込み環流下に2時間反応させる。冷却後、析出した結晶を濾別し、メタノールで洗い乾燥して(8)式の化合物2.7部を得る。

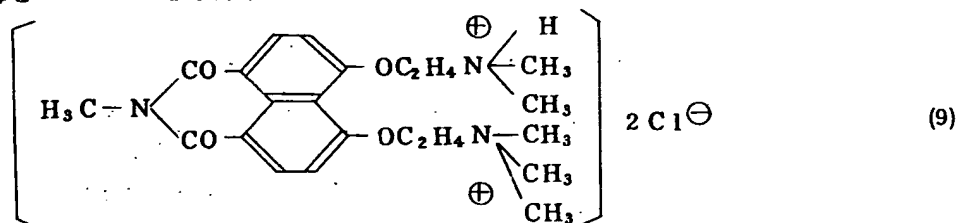


このものは融点257~260℃(分解)を示す。濃塩酸1部を加え、30分間攪拌する。

実施例 2

(7)式の化合物1部をエタノール10部中に仕込*

沈澱物を濾別し、エタノールで洗い乾燥して(9)式の化合物0.9部を得る。

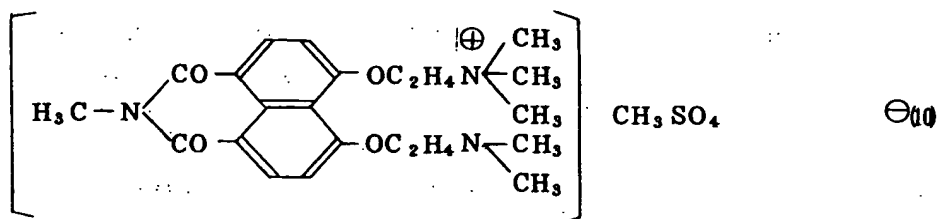


7

8

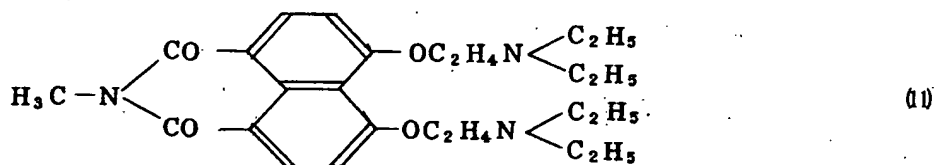
このものは融点 256.5℃ (分解) を示す。 * せる。反応終了後 70℃ にて濾過して結晶を濾集しトルエンで洗い乾燥して(10)式の化合物 2.6 部を得る。

実施例 3 キシレン 200 部中に(7)式の化合物 2 部、ジメチル硫酸 0.7 部を仕込み、環流下に 6 時間反応さ*



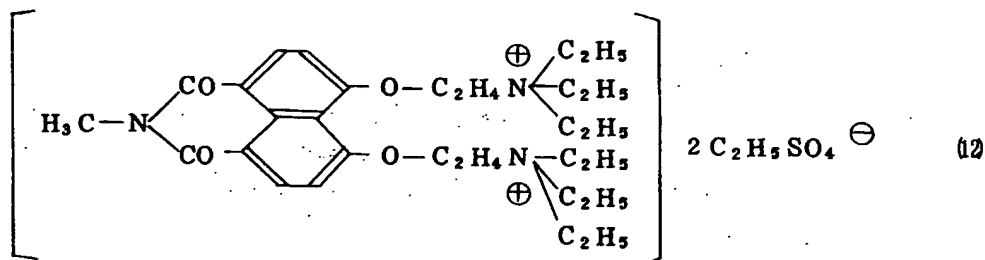
このものは融点 235~237℃ を示す。 * ジクロルナフタルイミド 2.8 部を仕込み 95℃ に 15 分 2 時間反応させる。反応終了後水 200 部で希釈し、析出した結晶を濾別し水洗乾燥して次の構造式

実施例 4 ジエチルアミノエタノール 25 部に金属ナトリウム 0.9 部を溶解し、次いで N-メチル-4.5-ジ



で表わされる N-メチル-4.5-ジ (β-ジエチルアミノ) エトキシナフタルイミド 2.8 部を得る。 ☆ 次いでトルエン 50 部中に(11)式の化合物 2.5 部、ジエチル硫酸 4 部を仕込み環流下に 12 時間反応させる。反応終了後析出した結晶を濾別し、トルエンで洗い乾燥して(12)式の化合物 3.5 部を得る。

このものは融点 131~132.5℃ を示す。エタノールから再結晶すれば融点 136~136.5℃ を示す淡黄色針状結晶が得られる。 ☆ 30



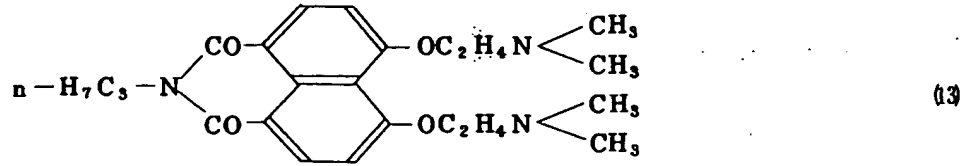
このものは融点 223~225℃ (分解) を示す。

実施例 5 4.5-ジクロルナフタル酸無水物と n-プロピルアミンより製した N-n-プロピル-4.5-ジクロルナフタルイミド 2.7 部をジメチルアミノエタノール 10 部に金属ナトリウム 0.5 部を溶解した液に仕込み、95℃ にて 2 時間反応させる。

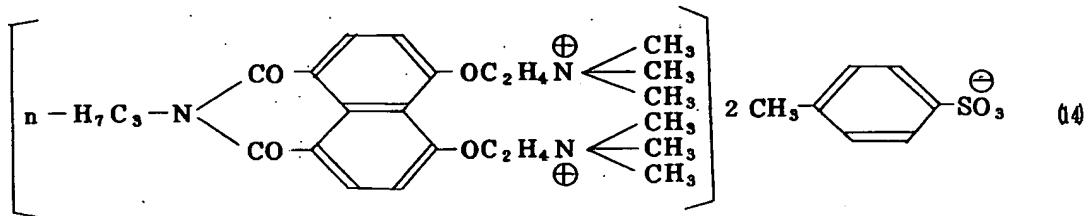
9

10

反応終了後水100部で希釈し、析出した結晶を濾別し水洗乾燥して次の構造式



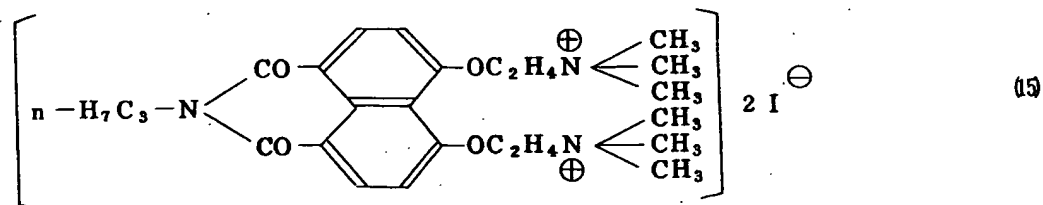
で表わされるN-n-プロピル-4,5-ジ(β-10* 次いでエタノール10部中に(13)式の化合物1部、ジメチルアミノ)エトキシナフタルイミド1.6部 P-トルエンスルホン酸メチルエステル1部を仕込み環流下に3時間反応させる。反応終了後析出した結晶を濾別しエタノールで洗い乾燥して(14)式を示す淡黄色針状結晶が得られる。 * の化合物1.2部を得る。



このものは融点218-225℃を示す吸湿性25%メチル1.5部を仕込み、環流下に3時間反応させる。反応終了後結晶を濾別してアセトンで洗い乾燥して(15)式の化合物0.8部を得る。

実施例 6

メタノール15部中に(13)式の化合物1部、沃化*



このものは融点263-265℃(分解)を示す。

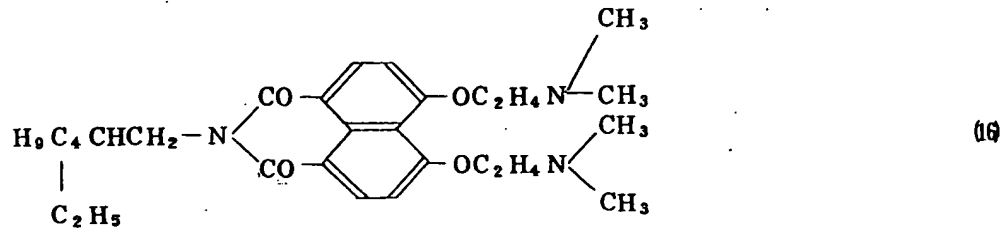
実施例 7

4,5-ジクロルナフタル酸無水物と2-エチルヘキシルアミンより製したN-(2-エチル)ヘ

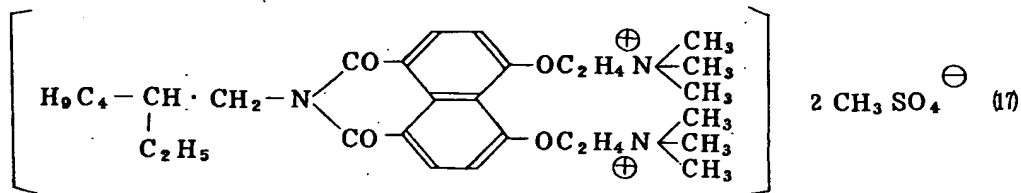
キシル-4,5-ジクロルナフタルイミド3.8部を40ジメチルアミノエタノール10部に金属ナトリウム0.5部を溶解した液に仕込み95℃にて2時間反応させる。反応終了後水10.0部で希釈し、析出した結晶を濾別し、水洗乾燥して次の構造式

11

12



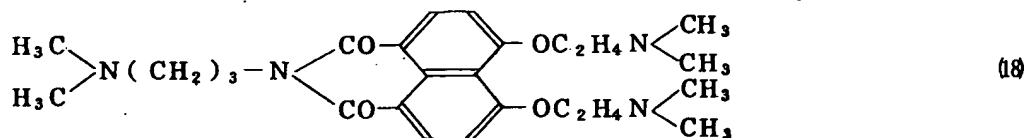
で表わされるN-(2-エチル)ヘキシル-4.5 * 次いでメタノール20部中に(16)式の化合物2部、
 ジ(β-ジメチルアミノ)エトキシナフタルイミド4.7部を得る。このものは融点136~
 140℃を示す。 ジメチル硫酸 1.1部を仕込み環流下に2時間反応
 メタノールより再結晶すれば融点144~ 10 させる。反応終了後、メタノールを蒸溜溜去し、
 144.5℃を示す淡黄色針状結晶が得られる。 * の化合物3.1部を得る。 生じた油状物質にアセトン30部を加え結晶を析
 出せしめ、濾別してアセトンで洗い乾燥して(17)式



このものは融点233~244℃を示す。メタ * ルイミド5部をジメチルアミノエタノール10部
 ノール、エタノール混合溶媒から再結晶すれば融 25 に金属ナトリウム0.6部を溶解した液に仕込み、
 点248~250℃を示す淡黄色針状結晶が得ら 95℃にて2時間反応させる。反応終了後水
 れる。 100部で希釈し、ベンゼン100部にて2回抽
 出し、抽出したベンゼン液を無水芒硝にて乾燥し、
 濃縮し、析出した結晶を濾別しリグロインで洗い
 乾燥して次の構造式

実施例 8

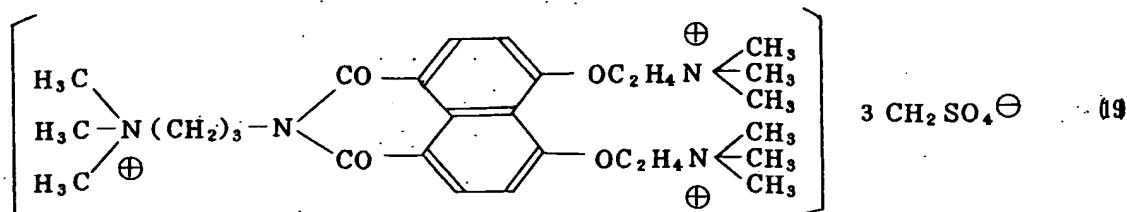
4.5-ジクロルナフタル酸無水物とγ-ジメチ
 ルアミノプロピルアミンより製したN-(γ-ジ 30
 メチルアミノ)プロピル-4.5-ジクロルナフタ *



で表わされるN-(γ-ジメチルアミノ)プロピ 40 次いでメタノール10部中に(18)式の化合物1部、
 ル-4.5-ジ(β-ジメチルアミノ)エトキシ ジメチル硫酸 0.9部を仕込み環流下に2時間反応
 ナフタルイミド4.2部を得る。トルエンから再結 させる。反応終了後、メタノールを蒸溜溜去しア
 晶すれば融点168~170℃を示す淡黄色針状 セトンを加え結晶を析出せしめ濾別してアセトン
 結晶が得られる。 で洗い乾燥して(19)式の化合物1.7部を得る。

13

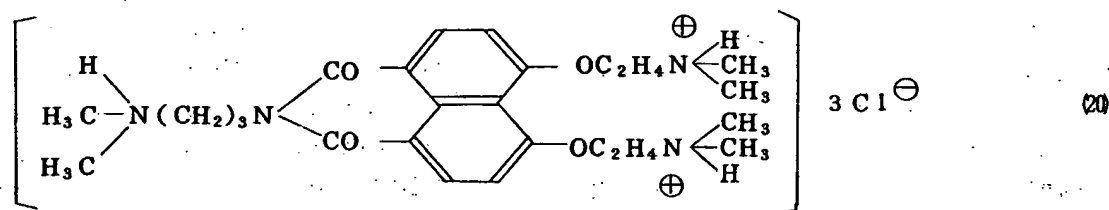
14



メタノール、エタノール混合溶媒から再結晶す 10* 18式の化合物 1 部をベンゼン 10 部に溶解し乾燥、塩化水素ガスを飽和させ 3 時間放置する。
 淡黄色針状結晶が得られる。析出した結晶を濾別し、ベンゼンで洗い、乾燥

実施例 9

* して 20 式の化合物 1.2 部を得る。

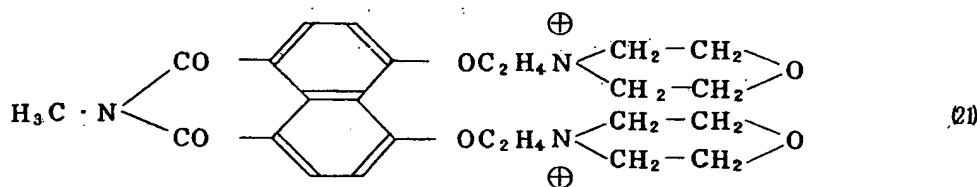


このものは融点 260℃ (分解) を示す吸湿性 * ジクロロナフタルイミド 2.8 部を仕込み、95℃ の大きな淡黄色結晶である。25 にて 2 時間反応させる。反応終了後、水 200 部

実施例 10

β-モルホリノエタノール 2.5 部に金属ナトリウム 0.9 部を溶解し、次いで N-メチル-4.5-※

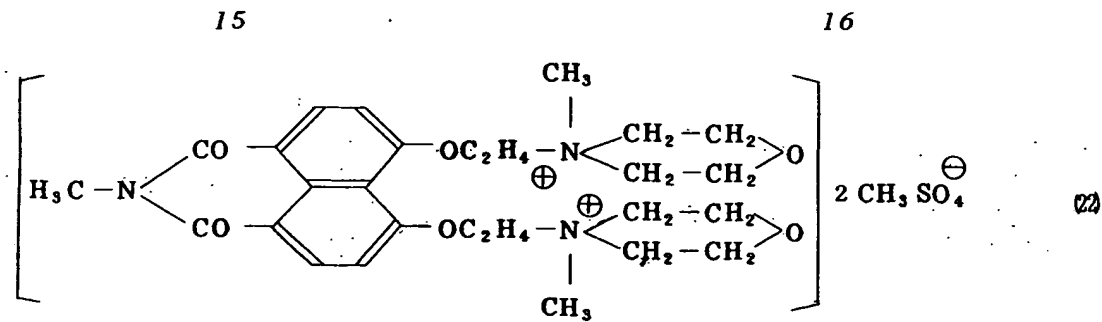
次の構造式



で表わされる N-メチル-4.5-ジ(β-モルホリノ)エトキシナフタルイミド 2.9 部を得る。

このものは融点 231~234℃ を示す。エタノールから再結晶すれば融点 239~240℃ を 40 示す淡黄色針状結晶が得られる。

次いで、メタノール 30 部に 21 式の化合物 1.5 部、ジメチル硫酸 1.2 部を仕込み、環流下に 4 時間反応させる。
 冷却後、析出した結晶を濾別しメタノールで洗い乾燥して次の構造式



で表わされる化合物 2.2 部を得る。このものは融点 283-285℃(分解)を示す。

次いで本発明方法によつて得られた蛍光増白剤の使用方法を参考例によつて示す。参考例中、部とあるのは重量部を表わす。

参考例 1

式(8)で表わされる化合物 0.5 部を水 3000 部に溶解し、これにネオシロックス(亜塩素酸ナトリウム)5部、ペル(二酸化塩素抑制剤)2.5部および酢酸5部を添加し、ボンネルW布100部を70℃にてくり入れ20分間で100℃に加熱し、この温度で1時間処理した後70℃に徐冷し、20酸性亜硫酸ソーダ水溶液にて70℃で20分間脱塩素処理後、水洗乾燥すれば耐光堅牢度の高い増白布を得る。

参考例 2

式(9)で表わされる化合物 0.5 部をを 3000 部に溶解し、これにネオシロックス10部、ペル5部および酢酸5部を添加し、カンミロンF(旭化成(株)製アクリル繊維)布100部を70℃にてくり入れ20分間で100℃に加熱し、この温度で1時間処理した後、70℃に徐冷し、酸性亜硫酸ソーダ水溶液にて70℃で20分間脱塩素処理後水溶液にて水洗、乾燥すれば極めて堅牢度の高い増白布を得る。

参考例 3

水3000部にネオシロックス10部、ペル5部、蟻酸5部を加え溶解し、エクスランL(日本エクスラン工業会社製アクリル繊維)布100部をくり入れ、80-85℃で1時間漂白処理を行ない酸性亜硫酸ソーダにて脱塩素処理を行なつて化学的に漂白された布を得る。この布を別に水3000部中に式(10)で表わされる化合物 0.5 部酢酸5部を含む染浴に70℃にてくり入れ、20分間で100℃に加熱し、この温度で1時間処理した後、70℃に徐冷し、水洗乾燥すれば極めて堅

牢度の高い増白布を得る。

10 参考例 4-7

参考例3において構造式(10)の化合物の代わりに構造式(12)、構造式(14)、構造式(15)、構造式(22)で表わされる化合物を用いても同様な結果が得られる。

参考例 8

式(17)で表わされる化合物 0.5 部を水 3000 部に溶解し、ロングリットC(シバ社製ナトリウムスルホキシレートホルムアルデヒド)5部および酢酸5部と添加し、ポリアクリロニトリル-羊毛(50:50)混紡布100部を60℃にてくり入れ、20分間で90℃に加熱し、この温度で40分間処理した後、70℃に徐冷し、水洗乾燥すれば鮮明な増白布を得る。

参考例 9

アクリロニトリル重合体3.0部をジメチルホルムアミド100部に90℃にて溶解し、式(19)で表わされる化合物 0.1 部を加え、紡糸原液を調整し、紡糸口を通して水100部中に押し出し、20-30℃にて凝固させる。

ついで凝固糸を80℃にて5倍に延伸し、洗浄、油剤処理を行ない乾燥すれば純白に蛍光増白されたポリアクリロニトリル糸を得る。

参考例 10

式(20)で表わされる化合物 0.5 部を水 3000 部に溶解し、酢酸5部を加え、カチオンダイヤブル改質ポリエステル繊維100部をくり入れ、100℃にて1時間処理した後、酸性亜硫酸ソーダ水溶液にて70℃で20分間脱塩素処理後、水洗乾燥すれば鮮明に蛍光増白されたポリエステル繊維を得る。

⑦特許請求の範囲

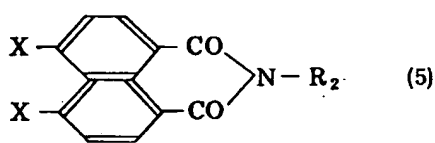
1 4,5-ジハロゲンナフタル酸またはその無水物を一般式(4)で表わされるアミンと反応させて一般式(5)で表わされる4,5-ジハロナフタルイミドを製造し、これと一般式(6)で表わされるアル

17

コールまたはそのアルコラートと縮合して一般式(2)で表わされる化合物を製造し、次いで4級化剤または無機若しくは有機の酸性化合物と反応させることを特徴とする一般式(1)で表わされるアルコキシナフタルイミド誘導体の製造法。



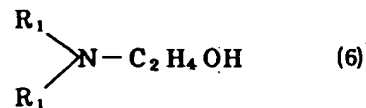
(R_2 は、アルキル基、アルキルアミノアルキル基、シクロアルキル基を表わす)。



(X は、塩素原子または臭素原子を表わす)。

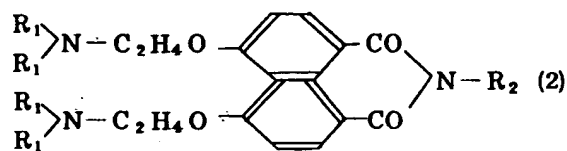
18

※ R_2 は前記と同意義。)



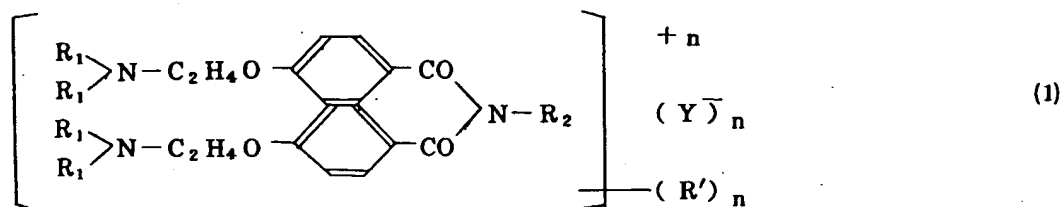
(R_1 は、メチル基、エチル基または2つの R_1 が互に連絡してアミノ基窒素と共に環を形成しているモルホリノ基を表わす)

10



15

※ (R_1, R_2 は前記と同意義)



(R は3級アミノ基と結合している水素原子、低級アルキル基、またはベンジル基を表わし、 Y^- は、アニオンを示す。 n は1, 2または3である。 R_1, R_2 、は前記と同意義。)

⑤引用文献

25 化学大辞典1 昭35. 3. 30 第310~

313頁 共立出版株式会社発行